

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 5)

(11)Publication number : 2004-050516
(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl. B29C 55/02
C08J 5/18
G02B 5/30
G02F 1/13363
// B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:12

(21)Application number : 2002-208821
(22)Date of filing : 17.07.2002

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : KAWANISHI HIROYUKI
SATA HIROAKI
HASHIMOTO NARIKAZU

(54) METHOD OF STRETCHING CELLULOSE ACYLATE FILM AND METHOD OF MANUFACTURING RETARDATION PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a retardation plate whose optical anisotropy is appropriately adjusted.
SOLUTION: This cellulose acylate film contains 2 to 20 mass% of water and at least one kind of additive selected from the group consisting of a plasticizer, an anti-deterioration agent, a retardation boosting agent, an ultraviolet absorbing agent and an aromatic compound. The film is stretched in the state that the additive content of the surface part is smaller than that of the entirety.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-50516

(P2004-50516A)

(43) 公開日 平成16年2月19日 (2004.2.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 55/02	B 2 9 C 55/02	2 H 0 4 9
C 0 8 J 5/18	C 0 8 J 5/18 C E P	2 H 0 9 1
G 0 2 B 5/30	G 0 2 B 5/30	4 F 0 7 1
G 0 2 F 1/13363	G 0 2 F 1/13363	4 F 2 1 0
// B 2 9 K 1:00	B 2 9 K 1:00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-208821 (P2002-208821)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成14年7月17日 (2002.7.17)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100074675
			弁理士 柳川 泰男
		(72) 発明者	川西 弘之
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐多 博暁
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	橋本 斉和
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム (参考)	2H049 BA06 BA42 BB49 BC03 BC22
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの延伸方法および位相差板の製造方法

Document 5)

JP-A-2004-50516

(57) 【要約】

【課題】 光学異方性が適切に調整された位相差板を製造する。

【解決手段】 水を2乃至20質量%の含有率で含み、さらに可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤及び芳香族化合物の少なくとも一種の添加剤を含み、表面部分における添加剤の含有率が全体における添加剤の含有率よりも小さい状態でセルロースアシレートフィルムを延伸する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水を 2 乃至 20 質量%の含有率で含み、さらに可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤及び芳香族化合物の少なくとも一種の添加剤を含み、表面部分における該添加剤の含有率が全体における該添加剤の含有率よりも小さい状態でセルロースアシレートフィルムを延伸することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの延伸方法。

【請求項 2】

水を 2 乃至 20 質量%の含有率で含み、さらに可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤及び芳香族化合物の少なくとも一種の添加剤を含み、表面部分における該添加剤の含有率が全体における該添加剤の含有率よりも小さいセルロースアシレート 10
フィルムを延伸することにより位相差板を製造する位相差板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースアシレートフィルムの延伸方法に関する。

また、本発明は、光学異方性を有する位相差板の製造方法にも関する。

特に本発明は、 $\lambda/4$ 板のように、的確な光学異方性が要求される位相差板に関する。

【0002】

【従来の技術】

位相差板は、一般に直線偏光膜と組み合わせて、偏光板として様々な光学分野で利用され 20
ている。

位相差板が $\lambda/4$ 板であり、位相差板と直線偏光膜とが位相差板の遅相軸と直線偏光膜の透過軸とが 45° の角度となるように配置されていると、偏光板は円偏光板として機能する。円偏光板の用途では、 $\lambda/4$ 板として機能する位相差板の光学的性質（レターデーション値）が非常に重要である。

従来の $\lambda/4$ 板は $\lambda/4$ と称していても、特定波長でのみ $\lambda/4$ を達成しているものが大部分であった。

【0003】

特開平 5-27118 号および同 5-27119 号の各公報に、レターデーションが大きい複屈折率フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸 30
が直交するように積層させた位相差板が開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ であれば、位相差板は理論的には、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板として機能する。

特開平 10-68816 号公報には、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる位相差板が開示されている。

【0004】

特開平 10-90521 号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる位相差板が開示されている。

ポリマーフィルムとしては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸フィルムが使用 40
されている。ポリマーフィルムを二枚重ね合わせて使用すると、全体として厚くなり、貼合せ工程が必要なためコストが高くなり易いという欠点が生じる。さらに各波長でのレターデーション値は、目標値（各波長の $1/4$ ）からのずれが大きく、特に高波長域でのずれが顕著であった。

特開 2000-137116 号公報には、ポリマーフィルムを一枚用いた広帯域 $\lambda/4$ 板が開示されている。ポリマーとして具体的には、2.5~2.8 の置換度を有するセルロースアセテートが用いられている。しかし、セルロースアセテートのみでは、光学異方性（複屈折率）が不足気味であって、 $\lambda/4$ 板として必要なレターデーション値を得るためには、フィルムを厚くする必要がある。

【0005】

WO 00/65384号明細書に、複数の芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として含む一枚のセルロースエステルフィルムからなる広帯域 $\lambda/4$ 板が開示されている。レターデーション上昇剤を使用することにより、高い光学異方性（複屈折率）が得られ、薄いセルロースエステルフィルム一枚でも広帯域 $\lambda/4$ を実現できる。

WO 00/65384号明細書には、セルロースエステルフィルムを延伸することにより、光学異方性を調整することも記載されている。 $\lambda/4$ 板の用途によっては、レターデーション値以外の光学異方性に関する数値（例えば、NZファクターと称される $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ で定義される数値、 n_x ：面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y ：面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率、 n_z ：厚み方向の屈折率）も重要である。WO 00/65384号明細書には、フィルムを延伸することにより、NZファクター（NZ）が $1 \leq$ 10 $NZ \leq 2$ を満足することが好ましい旨が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

セルロースアシレートフィルムが水を一定量（2乃至20質量%）含むと、水の可塑化作用により、スムーズな延伸を行うことができる。また、水には、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率（ n_z ）を調整する機能もある。

しかし、水分量が多いセルロースアシレートフィルムを延伸すると、フィルム中に含まれる添加剤、特に、可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤、その他の芳香族化合物がフィルム表面からしみ出（ブリードアウト）しやすい。

本発明の目的は、このような添加剤（以下、本発明に用いる添加剤、あるいは単に添加剤 20 と称する場合がある）が表面からしみ出すことを防止しながら、水を一定量含むセルロースアシレートフィルムを延伸することである。

また、本発明の目的は、光学異方性が適切に調整された位相差板を製造することでもある。

【0007】

本発明の目的は、下記（1）～（13）の方法により達成された。

（1）水を2乃至20質量%の含有率で含み、さらに可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤及び芳香族化合物の少なくとも一種の添加剤を含み、表面部分における該添加剤の含有率が全体における該添加剤の含有率よりも小さい状態でセルロースアシレートフィルムを延伸することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの延伸 30 方法。

（2）水を2乃至20質量%の含有率で含み、さらに可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤、紫外線吸収剤及び芳香族化合物の少なくとも一種の添加剤を含み、表面部分における該添加剤の含有率が全体における該添加剤の含有率よりも小さいセルロースアシレートフィルムを延伸することにより位相差板を製造する位相差板の製造方法。

【0008】

（3）延伸後のセルロースアシレートフィルムについて、波長550nmで測定したレターデーション値（Re450）が、60乃至135nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値（Re590）が100乃至170nmであり、 $Re590 - Re450 \geq 2$ nmである（1）または（2）に記載の方法。 40

（4）延伸後のセルロースアシレートフィルムの面内の遅相軸方向の屈折率（ n_x ）、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率（ n_y ）および厚み方向の屈折率（ n_z ）が、下記式を満足する（1）または（2）に記載の方法。

$$1 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 3$$

【0009】

（5）セルロースアシレートフィルムが、セルロースアセテートからなる（1）または（2）に記載の方法。

（6）可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤または紫外線吸収剤が、芳香族環を有する化合物である（1）または（2）に記載の方法。

（7）フィルム両面（バンド面とエア面）の表面部分における本発明に用いる添加剤の含 50

有率が、いずれも全体における本発明に用いる添加剤の含有率よりも小さい(1)または(2)に記載の方法。

(8) 表面部分における本発明に用いる添加剤の含有率が、全体における本発明に用いる添加剤の含有率の0.05乃至0.95倍である(1)または(2)に記載の方法。

(9) フィルム両面(バンド面とエア面)の表面部分における本発明に用いる添加剤の含有率が、いずれも全体における本発明に用いる添加剤の含有率の0.05乃至0.95倍である(8)に記載の方法。

【0010】

(10) 50乃至150℃の温度でセルロースアシレートフィルムを延伸する(1)または(2)に記載の方法。

(11) 1.1乃至2.0倍の延伸倍率でセルロースアシレートフィルムを延伸する(1)または(2)に記載の方法。

(12) 延伸後のセルロースアシレートフィルムが、40乃至250 μ mの厚さを有する(1)または(2)に記載の方法。

(13) 延伸後のセルロースアシレートフィルムが、0乃至2%のヘイズ値を有する(1)または(2)に記載の方法。

なお、本明細書において、フィルムの「表面部分」とは、フィルム表面(バンド面とエア面との両面)から10 μ mの深さまでの部分を意味する。

【0011】

【発明の効果】

本発明者が、セルロースアシレートフィルムに添加する添加剤の機能(レターデション上昇剤、可塑剤、劣化防止剤、紫外線吸収剤)を検討したところ、いずれの機能においても、添加剤はフィルム表面に存在する必要はない(フィルム内部に局在しても問題ない)ことが判明した。

そこで、本発明者は、セルロースアシレートフィルムの製造条件を調整することにより、表面部分における添加剤の量が少ないセルロースアシレートフィルムを製造した。そして、そのフィルムが一定量の水を含む条件で延伸したところ、添加剤が表面から滲み出すことなく、セルロースアシレートフィルムをスムーズに延伸することができた。

本発明に従い、水を含む条件でセルロースアシレートフィルムを延伸すると、水の可塑性作用によりスムーズな延伸を行うことができる。また、水的作用により、セルロースアシレートフィルムの厚み方向の屈折率(nz)を調整することもできる。それゆえ、本発明に従いセルロースアシレートフィルムを延伸することにより、光学異方性が適切に調整された位相差板を製造することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

【位相差板の光学異方性】

位相差板として用いるセルロースアシレートフィルムは、光学異方性を有する。フィルムの光学異方性は、具体的には、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が20nm<Re550<2000nmであることが好ましい。

光学異方性についての細部の条件(屈折率やレターデーションの具体的数値)は、位相差板の用途に応じて決定する。ただし、本発明は、厳密な光学異方性を要求する $\lambda/4$ 板や $\lambda/2$ 板のような用途において、特に有効である。

【0013】

$\lambda/4$ 板は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が60nm<Re450<135nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が、100nm<Re590<170nmであり、Re590-Re450 \geq 2nmであることが好ましい。Re590-Re450 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450 \geq 10nmであることが最も好ましい。

$\lambda/2$ 板は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が120nm<Re450<270nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re

10

20

30

40

50

590) が、 $200\text{ nm} < R_{e590} < 340\text{ nm}$ であり、 $R_{e590} - R_{e450} \geq 4\text{ nm}$ であることが好ましい。 $R_{e590} - R_{e450} \geq 10\text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $R_{e590} - R_{e450} \geq 20\text{ nm}$ であることが最も好ましい。

【0014】

レターデーション値 (Re) は、下記式に従って算出する。

レターデーション値 (Re) = $(n_x - n_y) \times d$

式中、 n_x は、セルロースアシレートフィルムの面内の遅相軸方向の屈折率 (面内の最大屈折率) であり、 n_y は遅相軸に垂直な方向の屈折率であり、 d は厚さ (nm) である。

【0015】

位相差板は、面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z が、 $1 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 3$ を満足することが好ましい。 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値は、NZ 値と称する場合もある。NZ 値は、1. $1 < NZ < 2.8$ であることがより好ましく、1. $2 < NZ < 2.7$ であることがさらに好ましく、1. $5 < NZ < 2.5$ であることが最も好ましい。

位相差板に使用する光学異方性を有するセルロースアシレートフィルムは、後述するように、レターデーション上昇剤の使用および延伸処理の実施により製造することができる。

【0016】

〔セルロースアシレート〕

セルロースアシレートは、セルロースの低級脂肪酸エステルであることが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2 (セルロースアセテート)、3 (セルロースプロピオネート) または4 (セルロースブチレート) であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートは、55.0乃至62.5%の酢化度を有することが好ましい。酢化度は、57.0乃至62.0%であることがさらに好ましく、58.5乃至61.5%であることが最も好ましい。

酢化度は、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【0017】

セルロースアシレートの粘度平均重合度 (DP) は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。

セルロースアシレートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w / M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w / M_n の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.0乃至1.65であることがさらに好ましく、1.0乃至1.6であることが最も好ましい。

【0018】

〔添加剤〕

本発明に用いる添加剤は、可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤あるいは紫外線吸収剤として機能することが好ましい。

芳香族化合物には、可塑剤、劣化防止剤、レターデーション上昇剤あるいは紫外線吸収剤として機能する化合物が多い。芳香族化合物は、分子内に少なくとも一つの芳香族環 (芳香族炭化水素環と芳香族複素環とを含む) を有する化合物である。

本発明では、表面部分における添加剤の含有率が全体における添加剤の含有率よりも小さい状態で、セルロースアシレートフィルムを延伸する。前述したように、フィルムの「表面部分」は、フィルム表面 (バンド面とエア面との両面) から $10\text{ }\mu\text{m}$ の深さまでの部分を意味する。従って、フィルムの表面部分における添加剤の含有率は、バンド面側の表面部分における含有率とエア面側の表面部分における含有率との平均値に相当する。

添加剤の深さ方向の濃度勾配は、赤外分光 (IR) 測定により得ることができる。試料となるフィルムの厚みに対して斜め方向に切削し、10~12スポット測定することで分布

を得る。

【0019】

バンド面側の表面部分における添加剤の含有率と、エア面側の表面部分における添加剤の含有率とは、いずれも全体における添加剤の含有率よりも小さいことが好ましい。

表面部分における添加剤の含有率は、全体における添加剤の含有率の0.05乃至0.95倍であることが好ましく、0.08乃至0.93倍であることがさらに好ましく、0.1乃至0.9倍であることが最も好ましい。バンド面側の表面部分における添加剤の含有率と、エア面側の表面部分における添加剤の含有率とは、いずれも全体における添加剤の含有率の0.05乃至0.95倍であることがさらに好ましく、0.08乃至0.93倍であることがさらに好ましく、0.1乃至0.9倍であることが最も好ましい。

10

セルロースアシレートフィルムにおいて、添加剤の分布を調整する方法については後述する。

【0020】

(可塑剤)

セルロースアシレートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) およびトリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

20

可塑剤として、特開平11-92574号公報の一般式(I)で表される化合物も好ましい。

可塑剤は、芳香族化合物が好ましく、リン酸エステル系可塑剤 (TPP、TCP) およびフタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) がより好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

30

可塑剤の添加量は、セルロースアシレートの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0021】

(劣化防止剤)

セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過氧化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-190773号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液 (ドープ) の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (しみ出し) が認められる場合がある。

40

劣化防止剤も一般に芳香族化合物である。特に好ましい劣化防止剤は、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) およびトリベンジルアミン (TBA) である。

【0022】

(レターデーション上昇剤)

レターデーション上昇剤は、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物であることが好ましい。芳香族環は、芳香族炭化水素環に加えて芳香族複素環を含む。レターデーション上

50

昇剤は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01乃至10質量部の範囲で用いることが好ましく、0.1乃至8質量部の範囲で用いることがさらに好ましく、0.1乃至6質量部の範囲で使用するものが最も好ましい。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。

レターデーション上昇剤は、230乃至360 nmの波長領域に最大吸収波長を有することが好ましい。また、レターデーション上昇剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0023】

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多数の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環は、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。

【0024】

複数の芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。3以上の芳香族環を有する場合、複数の結合関係を組み合わせてもよい。

【0025】

(a) の縮合環（二つ以上の芳香族環の縮合環）の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

(c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

【0026】

- c 1: $-CO-O-$
- c 2: $-CO-NH-$
- c 3: $-アルキレン-O-$

c 4 : —NH—CO—NH—
 c 5 : —NH—CO—O—
 c 6 : —O—CO—O—
 c 7 : —O—アルキレン—O—
 c 8 : —CO—アルケニレン—
 c 9 : —CO—アルケニレン—NH—
 c 10 : —CO—アルケニレン—O—
 c 11 : $\text{—アルキレン—CO—O—アルキレン—O—CO—アルキレン—}$
 c 12 : $\text{—O—アルキレン—CO—O—アルキレン—O—CO—アルキレン—O—}$
 c 13 : —O—CO—アルキレン—CO—O—
 c 14 : —NH—CO—アルケニレン—
 c 15 : —O—CO—アルケニレン—

10

【0027】

芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

20

【0028】

アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基 (例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基) を有していてもよい。アルキル基の (置換アルキル基を含む) 例には、メチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。

アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。

30

アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0029】

脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。

脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。

40

アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基 (例、アルコキシ基) を有していてもよい。アルコキシ基の (置換アルコキシ基を含む) 例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。

アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0030】

50

アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。

アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。

脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。

脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。

脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。

脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。

脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。

脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。

非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。

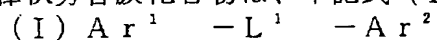
【0031】

(c)の連結基により、複数の芳香族環を直線的に連結した(直線的な分子構造を有する)棒状化合物が特に好ましい。直線的な分子構造とは、熱力学的に最も安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト(例、WinMOPAC2000、富士通(株)製)を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱が最も小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造の角度が 140° 以上であることを意味する。

棒状芳香族化合物は、液晶性を示すことが好ましい。棒状芳香族化合物は、加熱により液晶性を示す(サーモトロピック液晶性を有する)ことがさらに好ましい。液晶相は、ネマチック相またはスメクティック相が好ましい。

【0032】

棒状芳香族化合物は、下記式(I)で表されることが好ましい。



式(I)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。

芳香族基は、前述した芳香族炭化水素環および芳香族性ヘテロ環を芳香族環として有する。芳香族基の置換基も、前述した芳香族環の置換基と同様である。

【0033】

式(I)において、 L^1 は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の飽和ヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造を有していてもよい。環状アルキレン基としては、シクロヘキシレンが好ましく、1,4-シクロヘキシレンが特に好ましい。鎖状アルキレン基としては、直鎖状アルキレン基の方が分岐を有するアルキレン基よりも好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

【0034】

10

20

30

40

50

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。
アルケニレン基およびアルキニレン基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましく、2乃至8であることがより好ましく、2乃至6であることがさらに好ましく、2乃至4であることがさらにまた好ましく、2（ビニレンまたはエチニレン）であることが最も好ましい。

二価の飽和ヘテロ環基は、3員乃至9員のヘテロ環を有することが好ましい。ヘテロ環のヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子、ホウ素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子またはゲルマニウム原子が好ましい。飽和ヘテロ環の例には、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、イミダゾリジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、1, 3-ジオキサン環、1, 4-ジオキサン環、テトラヒドロチオフェン環、1, 3-チアゾリジン環、1, 3-オキサゾリジン環、1, 3-ジオキソラン環、1, 3-ジチオラン環および1, 3, 2-ジオキサボロランが含まれる。特に好ましい二価の飽和ヘテロ環基は、ピペラジン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルおよび1, 3, 2-ジオキサボロラン-2, 5-ジイルである。

【0035】

組み合わせからなる二価の連結基の例を示す。

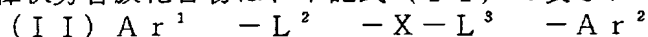
- L-1: $-O-CO-$ アルキレン基 $-CO-O-$
- L-2: $-CO-O-$ アルキレン基 $-O-CO-$
- L-3: $-O-CO-$ アルケニレン基 $-CO-O-$
- L-4: $-CO-O-$ アルケニレン基 $-O-CO-$
- L-5: $-O-CO-$ アルキニレン基 $-CO-O-$
- L-6: $-CO-O-$ アルキニレン基 $-O-CO-$
- L-7: $-O-CO-$ 二価の飽和ヘテロ環基 $-CO-O-$
- L-8: $-CO-O-$ 二価の飽和ヘテロ環基 $-O-CO-$

【0036】

式(I)の分子構造において、 L^1 を挟んで、 Ar^1 と Ar^2 とが形成する角度は、140度以上であることが好ましい。

【0037】

棒状芳香族化合物は、下記式(II)で表されることがさらに好ましい。



式(II)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立に、芳香族基である。芳香族基は、前述した芳香族炭化水素環および芳香族性ヘテロ環を芳香族環として有する。芳香族基の置換基も、前述した芳香族環の置換基と同様である。

【0038】

式(II)において、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。

アルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有することが好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造を有することがさらに好ましい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至8であることがより好ましく、1乃至6であることがさらに好ましく、1乃至4であることがさらにまた好ましく、1または2（メチレンまたはエチレン）であることが最も好ましい。

L^2 および L^3 は、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ であることが特に好ましい。

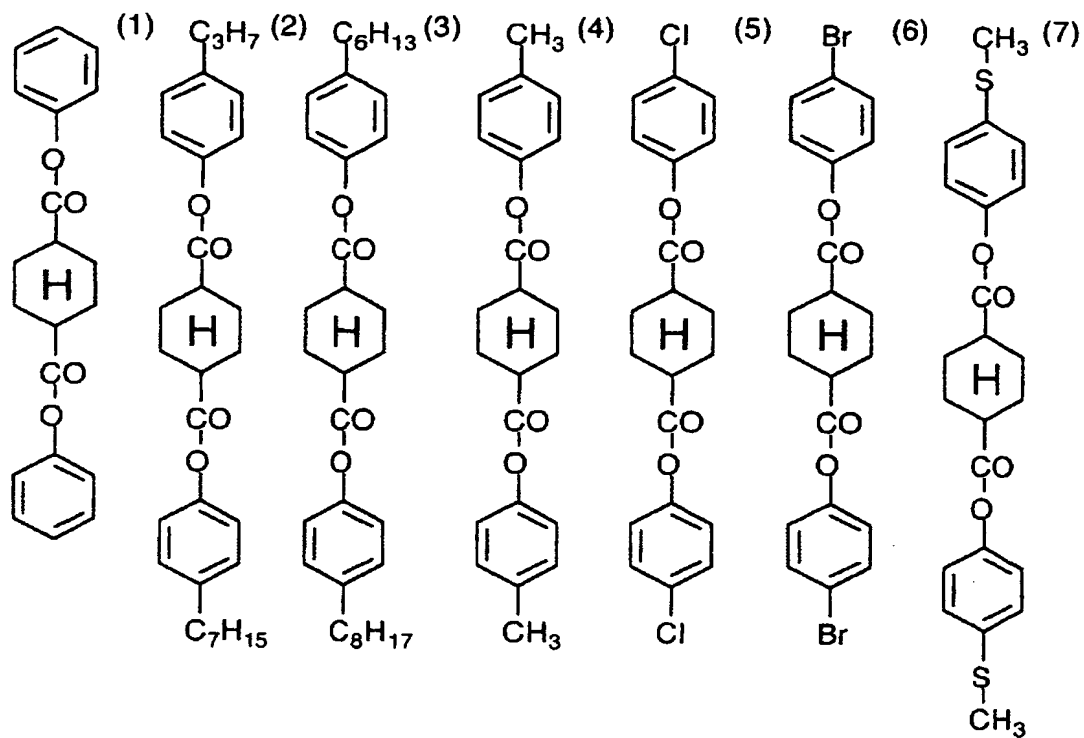
【0039】

式(II)において、Xは、1, 4-シクロヘキシレン、ビニレンまたはエチニレンである。

以下に、式(I)で表される棒状芳香族化合物の例を示す。

【0040】

【化1】

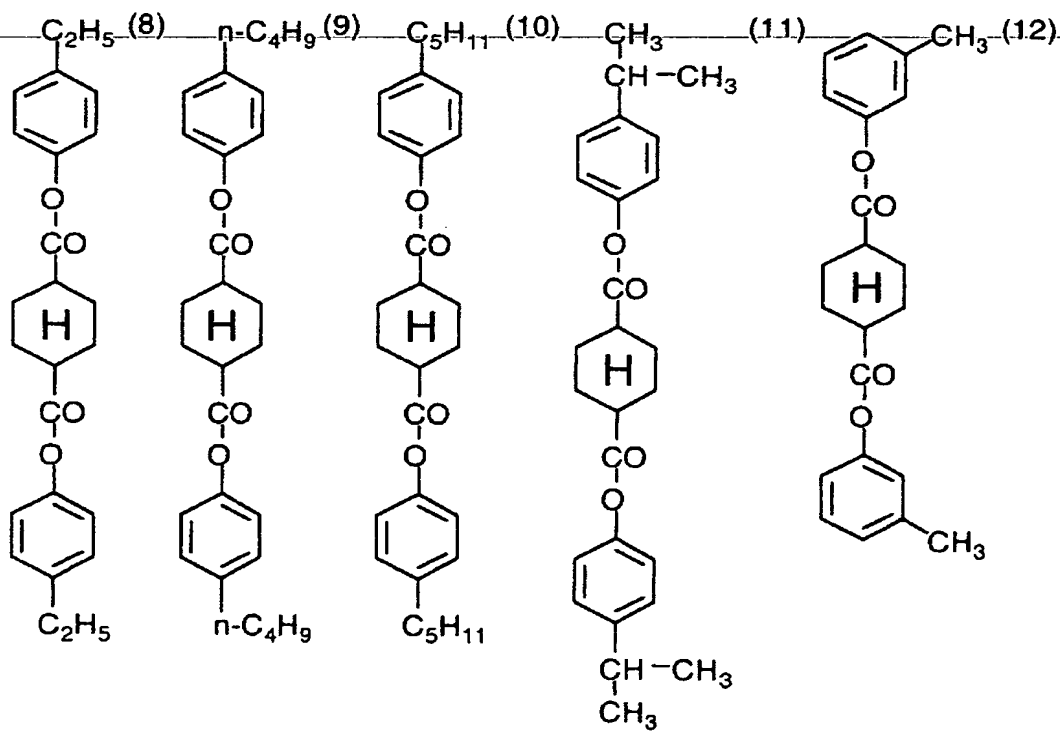


10

20

[0 0 4 1]

[化 2]



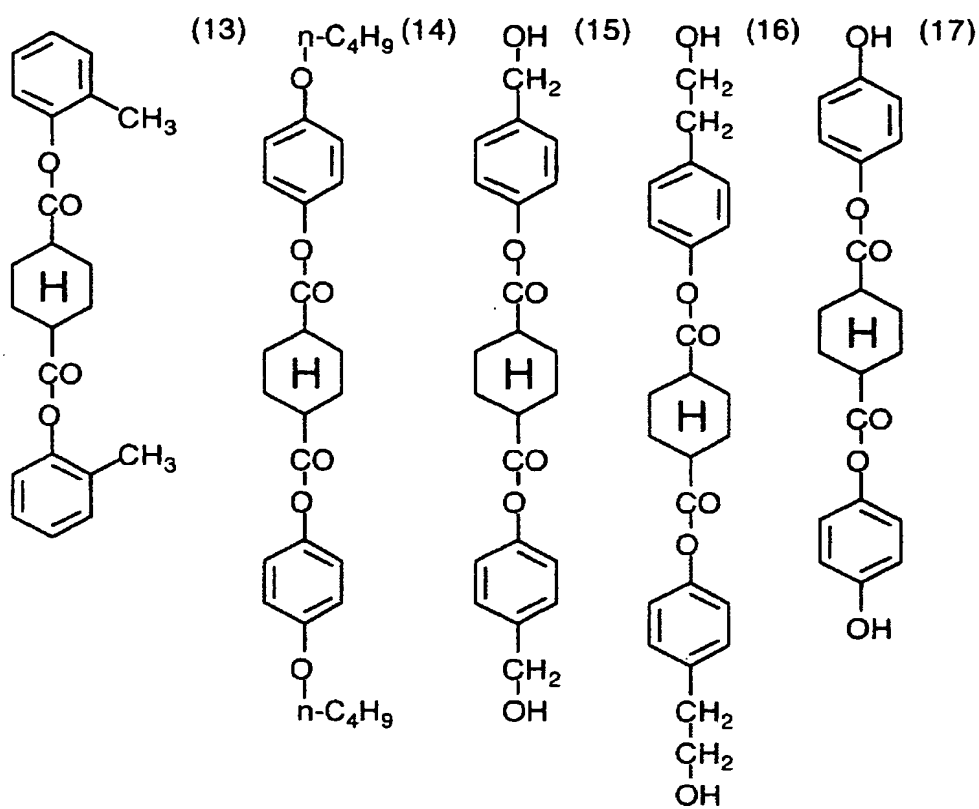
30

40

[0 0 4 2]

[化 3]

50

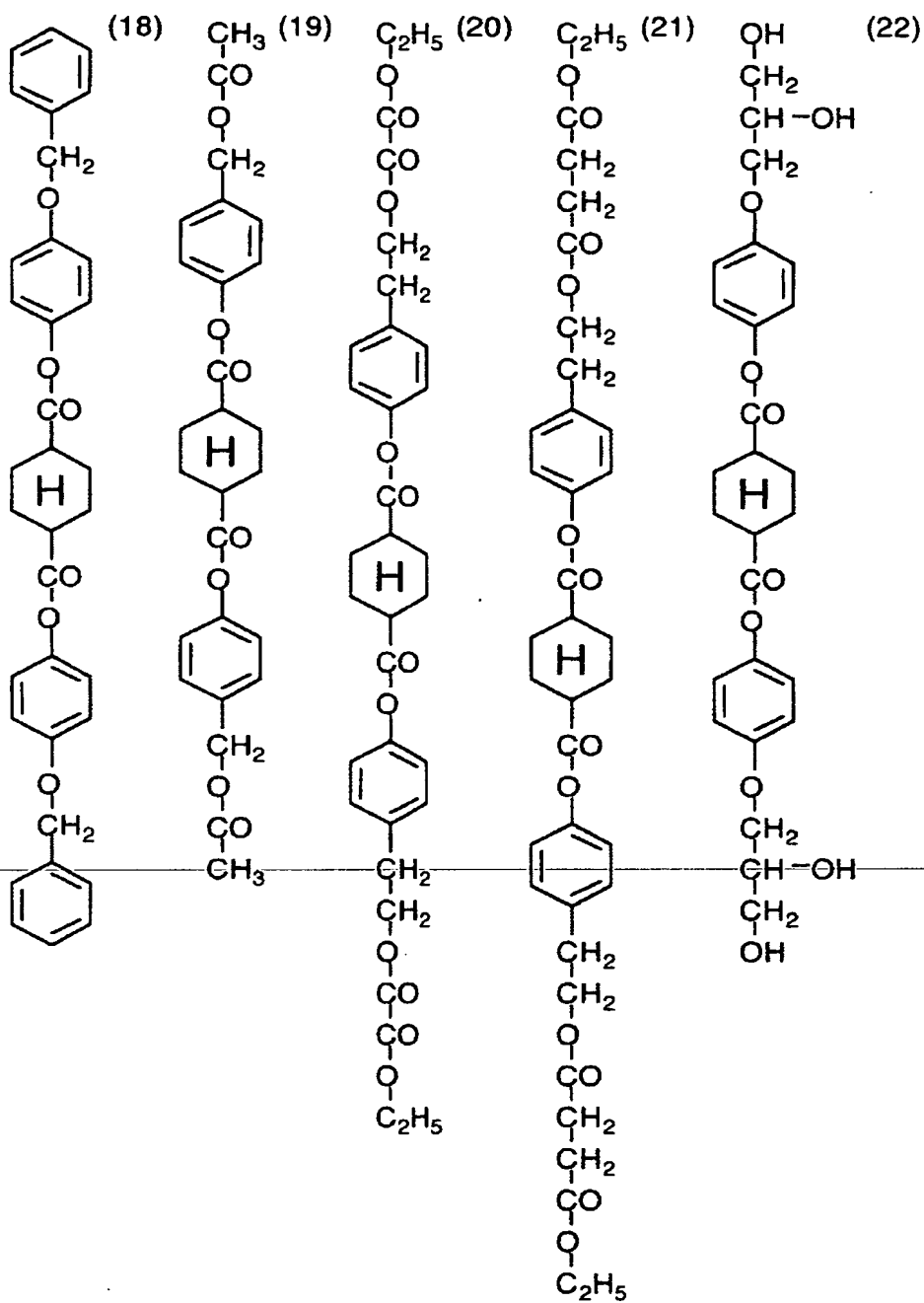


10

20

【 0 0 4 3 】

【 化 4 】



10

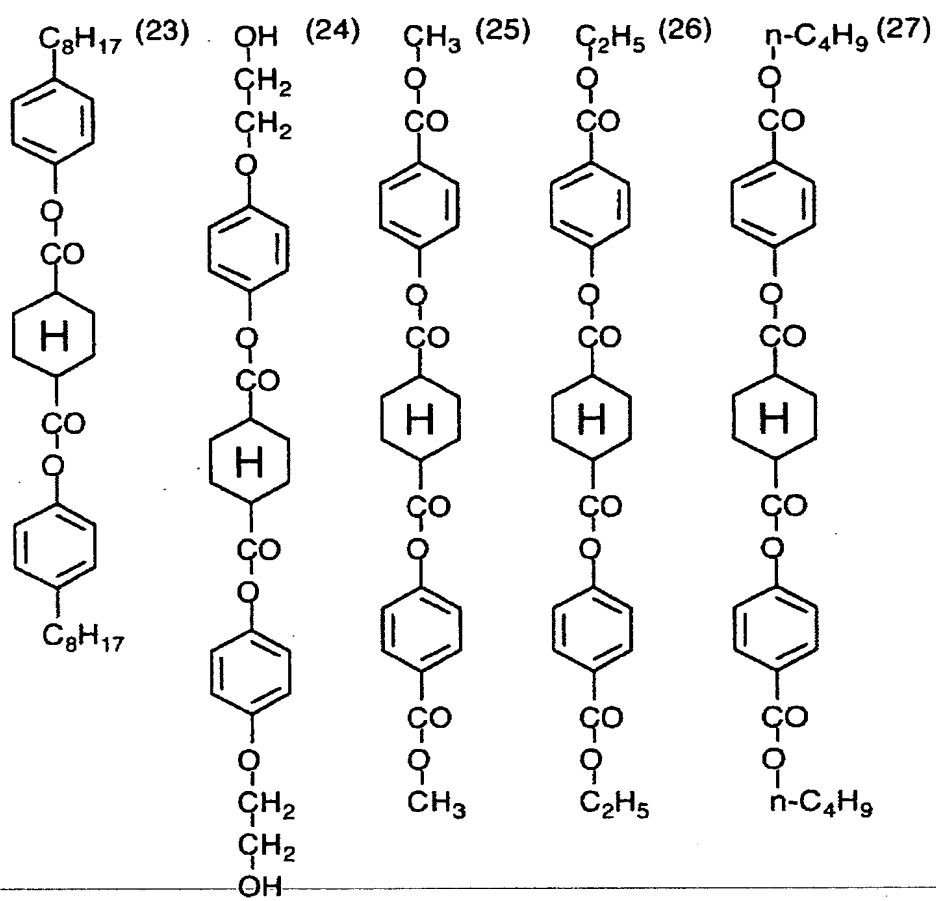
20

30

40

【 0 0 4 4 】

【 化 5 】

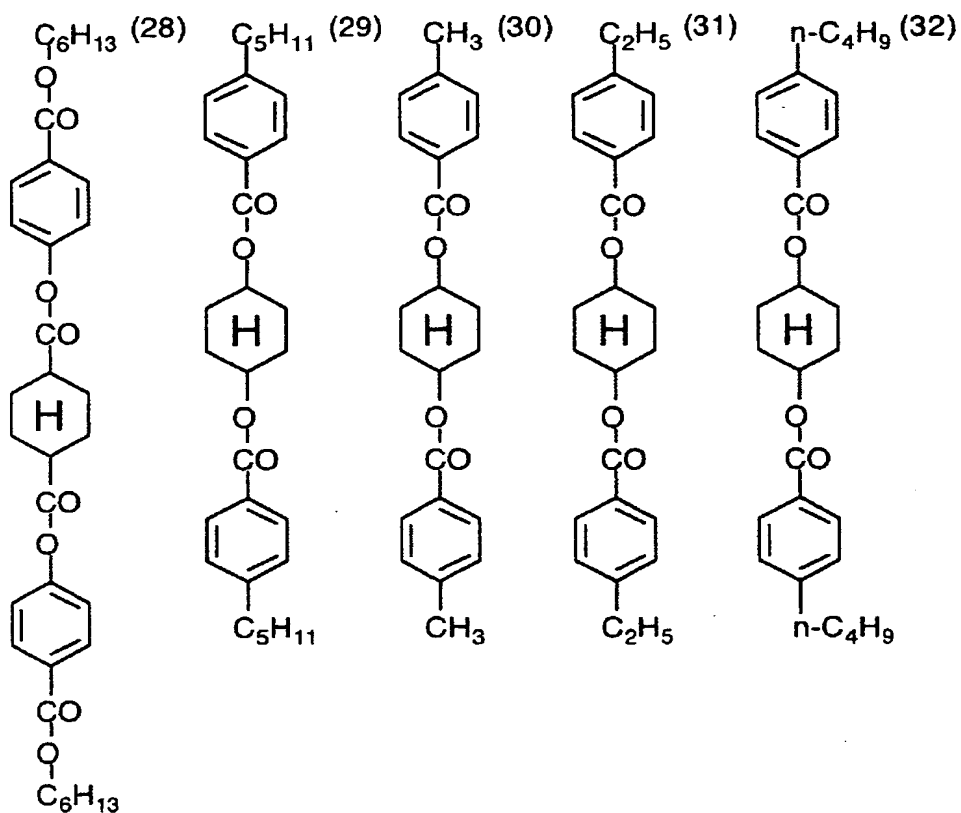


10

20

[0 0 4 5]
 [化 6]

30

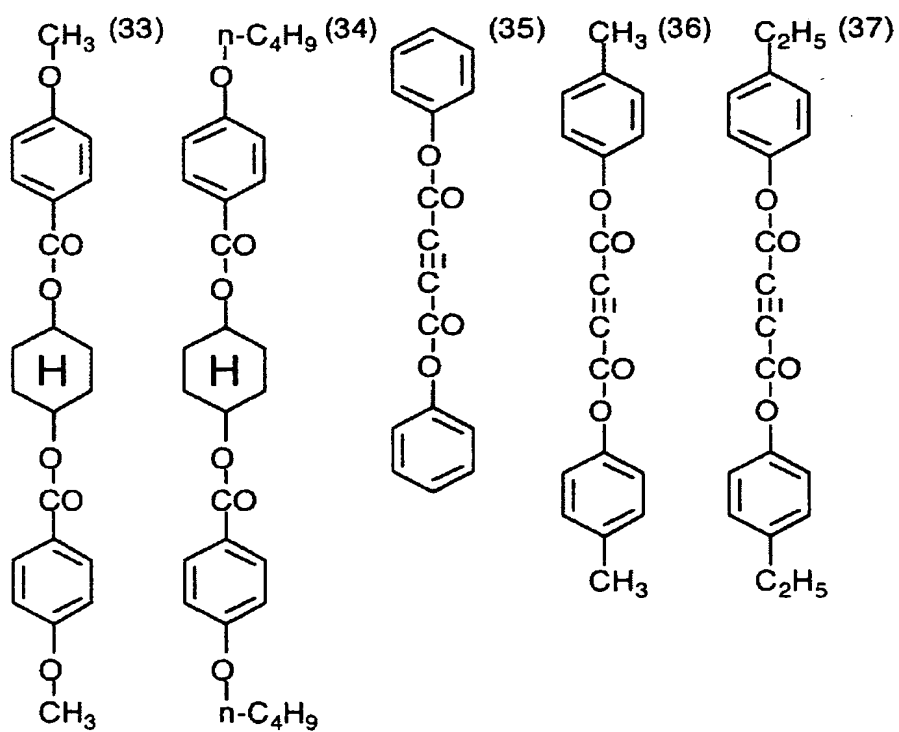


10

20

[0 0 4 6]

[1 7]



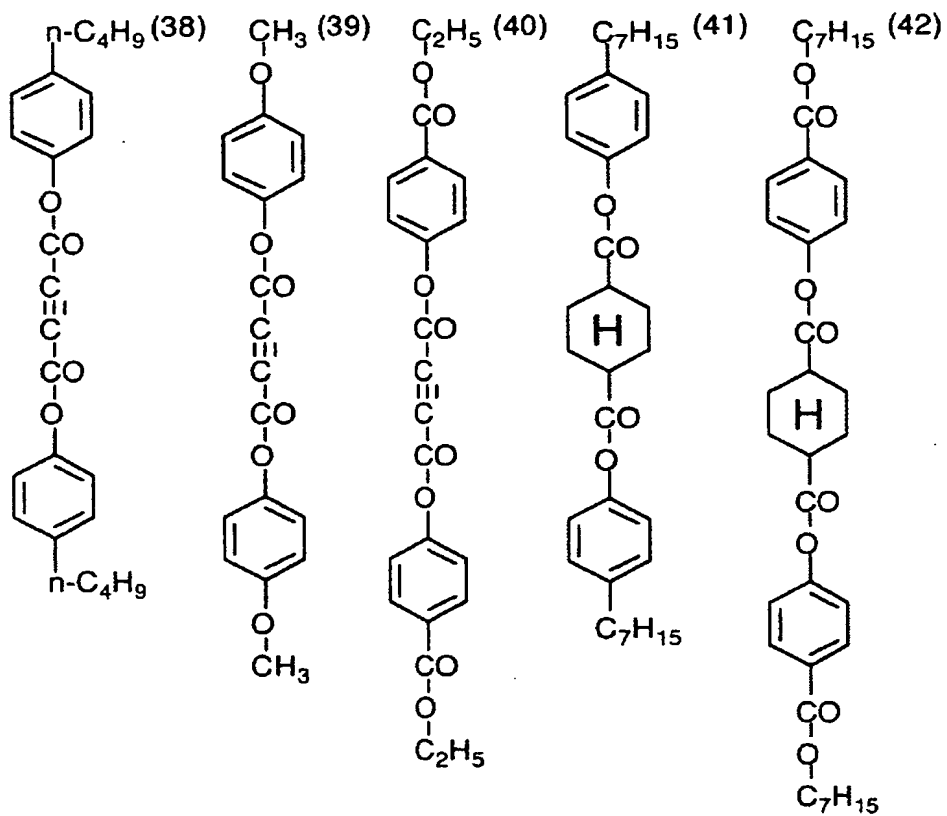
30

40

50

【0047】

【化8】

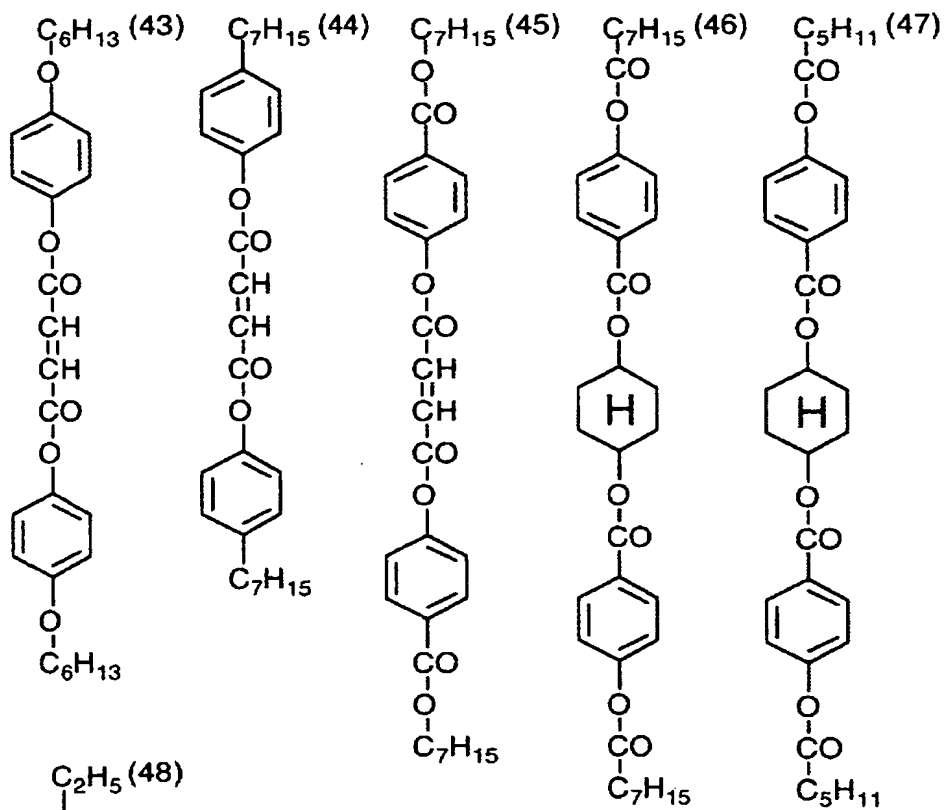


10

20

【0048】

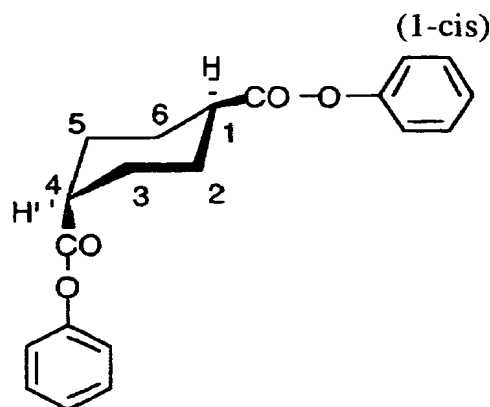
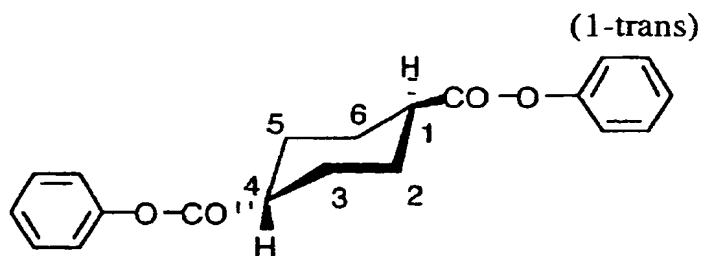
【化9】



【 0 0 4 9 】
【 化 1 0 】



【化 1 1】



10

20

【0052】

前述したように、レターデーション上昇剤として用いる棒状芳香族化合物は直線的な分子構造を有することが好ましい。そのため、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

具体例(2)および(3)は、幾何異性体に加えて光学異性体(合計4種の異性体)を有する。幾何異性体については、同様にトランス型の方がシス型よりも好ましい。光学異性体については、特に優劣はなく、D、Lあるいはラセミ体のいずれでもよい。

具体例(43)～(45)では、中心のビニレン結合にトランス型とシス型とがある。上記と同様の理由で、トランス型の方がシス型よりも好ましい。

レターデーション上昇剤は、二種類以上の化合物を混合して用いてもよい。

30

【0053】

(紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。

特に好ましい紫外線吸収剤は、2-(2'-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール誘導体である。2-(2'-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール誘導体の例を以下に挙げる。

(1-1) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-2) 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-3) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

40

(1-4) 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(1-5) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-イソオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-6) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-7) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-8) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ドデシルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-9) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヘキサデシルフェニル)ベンゾトリアゾール

(1-10) 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-アミル-5'-ベンゾフェニル)ベンゾトリアゾール

50

二種類以上の紫外線吸収剤を併用してもよい。紫外線吸収剤は、セルロースアシレートに対して、0.1乃至3質量%の範囲で添加することが好ましい。

【0054】

〔セルロースアシレート溶液の調製〕

ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が2乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が2乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性ヒドロキシルのような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0055】

炭素原子数が2乃至12のエーテルの例には、ジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトンの例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が2乃至12のエステルの例には、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

【0056】

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素において、炭化水素の水素原子が、ハロゲン原子に置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0057】

一般的な方法でセルロースアシレート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアシレートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアシレートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0058】

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアシレートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアシレートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加

熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0059】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0060】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアシレートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアシレートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアシレートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましく、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0061】

次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0062】

さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加熱すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加熱してもよい。

加熱速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度は、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を加熱を開始してから最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加熱の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察

するだけで判断することができる。

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0063】

〔セルロースアシレート溶液の流延～乾燥〕

調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10乃至40%（好ましくは18乃至35%）となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

【0064】

ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0065】

また、複数のセルロースアシレート溶液（ドープ）を用いて、二層以上の共流延でフィルムを形成することもできる。複数のセルロースアシレート溶液は、同じ組成であってもよい。

支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口から、複数のセルロースアシレート溶液をそれぞれ流延し、積層させながらフィルムを作製する方法（特開昭61-158414号、特開平1-122419号、同11-198285号の各公報記載）が採用できる。2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することにより、フィルムを形成する方法（特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、同61-94725号、同61-104813号、同61-158413号、特開平6-134933号の各公報に記載）を実施してもよい。高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法（特開昭56-162617号公報記載）を採用してもよい。

【0066】

2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製する方法（特公昭44-20235号公報記載）も採用できる。

セルロースアシレート溶液は、他の機能層（例、粘着剤層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、直線偏光膜、防湿層）と同時に流延することもできる。単一層の流延では、一定のフィルム厚さを得るために高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出す場合がある。高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液は、安定性が悪く、固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良である問題が生じることが多い。この問題の解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延すればよ

い。複数の高粘度溶液を同時に支持体上に押出すことにより、平面性が良化し優れた面状のフィルムが作製できる。また、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで、乾燥負荷を低減し、フィルムの生産効率を高めることができる。

【0067】

〔添加剤の分布の調整〕

セルロースアシレートフィルムの製造条件、特に上記のセルロースアシレート溶液の流延～乾燥における諸条件を調整することにより、表面部分における添加剤の含有率が全体における添加剤の含有率よりも小さいセルロースアシレートフィルムを製造することができる。

具体的には、100乃至140℃の温度でセルロースアシレートフィルムを、乾燥させることが好ましい。乾燥時間は、1乃至120分が好ましく、2乃至110分がさらに好ましく、5乃至100分が最も好ましい。また、適当な揮発分量の段階で、バンド上からフィルムを剥ぎ取り乾燥を行なうことで、フィルム中の添加剤の拡散を促進し、フィルム表面の添加剤の存在量を減少させることもできる。

【0068】

また、三層以上のセルロースアシレート溶液（ドープ）を用いて、三層以上の共流延でフィルムを形成する場合、外部用のセルロースアシレート溶液に含まれる添加剤の量を、内部用のセルロースアシレート溶液に含まれる添加剤の量よりも少なくなるように調整することによっても、表面部分における添加剤の含有率が全体における添加剤の含有率よりも小さいセルロースアシレートフィルムを製造することができる。

【0069】

〔延伸処理〕

セルロースアシレートフィルムの光学異方性を調整するため、フィルムが水を2乃至20質量%の含有率で含む状態で延伸処理（含水延伸）を実施する。

セルロースアシレートフィルムは、室温での含水率が1.8質量%である。通常の延伸処理では、1.8質量%程度の含水率を有するセルロースアシレートフィルム（原反）を、セルロースアシレートのガラス転移点（T_g）程度（約130℃）に加熱して延伸可能な状態としてから、延伸を行なう。130℃に加熱すると、含水率は更に低下し0.4質量%程度となる。

本発明では、セルロースアシレートフィルム（原反）を延伸前に含水させることで、セルロースアシレートフィルムの含水率を2乃至20質量%に調整する。含水率は、2.5乃至18質量%が好ましく、3乃至16質量%がさらに好ましい。

【0070】

含水率はフィルム中に含まれる水の質量分率（%）である。含水率は、水分計の示した水分量（μg）をWとし、秤量したサンプル量をF（mg）とすると、含水率（質量%）＝0.1×（W/F）で表される。

延伸時のセルロースアシレートフィルムの含水率を、2乃至20質量%に調整すると、セルロースアシレートフィルムのガラス転移温度（T_g）が130℃（含水率：0.4質量%）から75℃（含水率：5.5質量%）程度に低下する。従って、通常の延伸温度（130℃）より低い温度で、均一な延伸ができる。なお、含水率5.5質量%のセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度は、銀製密封パン（70μl）中に水を入れセルロースアシレートフィルムを浸漬させ、温度変調型DSC（TAインスツルメント社製DSC2910）を用いて測定できる。

【0071】

セルロースアシレートフィルムに水を含ませるためには、セルロースアシレートフィルムを水に浸漬するか、セルロースアシレートフィルムを水蒸気に曝す。水に浸漬する場合、水温は、50乃至100℃が好ましく、60乃至95℃がさらに好ましく、70乃至90℃が最も好ましい。浸漬時間は、5秒乃至10分が好ましく、10秒乃至8分がさらに好ましく、20秒乃至6分が最も好ましい。

【0072】

水蒸気に曝す場合、処理温度は、50乃至150℃が好ましく、60乃至140℃がさらに好ましく、70乃至120℃が最も好ましい。処理における相対湿度は、60乃至100%が好ましく、70乃至100%がさらに好ましく、80乃至100%が最も好ましい。処理時間は、0.1乃至20分が好ましく、0.2乃至10分がさらに好ましく、0.5乃至5分が最も好ましい。

【0073】

水（または水蒸気）は、水以外の成分を含んでもよい。他の成分の例には、有機溶剤、可塑剤および界面活性剤が含まれる。有機溶剤は、炭素原子数が1乃至10の水混和性の液体が好ましい。水と他の成分全体の90質量%以上が水であることが好ましく、95質量%以上が水であることがさらに好ましく、純水であることが最も好ましい。
水に浸漬する方法と、水蒸気に曝す方法とを組み合わせる実施してもよい。水蒸気に曝す方法を単独で実施することが特に好ましい。

【0074】

含水延伸の温度は、50乃至150℃が好ましく、60乃至140℃がさらに好ましく、70乃至130℃が最も好ましい。

延伸中も、含水率が2乃至20質量%の範囲に保たれていることが望ましい。含水延伸における相対湿度は、60乃至100%が好ましく、70乃至100%がさらに好ましく、80乃至100%が最も好ましい。水中に浸漬しながら延伸処理を実施してもよい。水中で延伸する場合、水温は50乃至100℃が好ましく、60乃至98℃がさらに好ましく、65乃至95℃が最も好ましい。浸漬時間は、0.5秒乃至10分が好ましく、1秒乃至8分がさらに好ましく、1秒乃至7分が最も好ましい。

【0075】

セルロースアシレートフィルムの幅（W）と、延伸間距離（L）との縦横比 L/W は、 $0.05 \leq L/W \leq 4$ を満足することが好ましく、 $0.1 \leq L/W \leq 3$ を満足することがさらに好ましく、 $0.1 \leq L/W \leq 2$ を満足することが最も好ましい。

延伸方向は、縦延伸、横延伸およびそれらの組み合わせのいずれでもよい。縦はフィルム製造時の流延方向を、横は流延方向に対して垂直の方向を意味する。縦あるいは横の1軸延伸が好ましく、縦の1軸延伸がさらに好ましい。

延伸方法は、ゾーン延伸法、ロール延伸法やテンター延伸法で実施できる。ロール延伸法が好ましい。ロール延伸は、多段ロールを採用してもよい。複数のロールは、平行配置またはクロス配置にする。ロールは、ジャケットロールまたはエキスパンダロールが好ましい。

クリップ間延伸法を採用してもよい。クリップ間延伸法は、長方形のフィルムの両端をクリップのような固定部材で滑らないように固定し、フィルムを延伸する方法である。

【0076】

延伸倍率は、1.1乃至2.0倍が好ましく、1.15乃至1.9倍がさらに好ましく、1.2乃至1.8倍が最も好ましい。多段延伸を行ってもよい。多段延伸では、各延伸倍率の積が上記範囲内であることが好ましい。

延伸速度は、10乃至1000%/分が好ましく、20乃至800%/分がさらに好ましく、30乃至700%/分が最も好ましい。

延伸時間は、1乃至30秒が好ましく、2乃至25秒がさらに好ましく、3乃至20秒が最も好ましい。

延伸後の含水率も、2乃至20質量%の範囲に保たれていることが望ましい。

延伸後、巻き取り部位に至るまでにフィルムに付着している水分を除去してもよい。水分の除去は、エアナイフ方式やブレード方式で実施できる。

【0077】

含水延伸後、セルロースアシレートフィルムを乾燥することが好ましい。

乾燥温度は、40乃至150℃が好ましく、50乃至130℃がさらに好ましく、60乃至120℃が最も好ましい。

乾燥時間は、10秒乃至20分が好ましく、20秒乃至10分がさらに好ましく、30秒

乃至7分が最も好ましい。

乾燥後のセルロースアシレートフィルムの含水率は、2%未満であることが好ましい。

【0078】

延伸前のセルロースアシレートフィルムは、厚みが40乃至300 μm であることが好ましく、45乃至280 μm であることがさらに好ましく、50乃至250 μm であることが最も好ましい。

延伸前のセルロースアシレートフィルムは、幅が5cm乃至3mであることが好ましく、8cm乃至2.5mであることがさらに好ましく、10cm乃至2mであることが最も好ましい。

延伸後のセルロースアシレートフィルムは、厚みが40乃至250 μm であることが好ましく、50乃至230 μm であることがさらに好ましく、60乃至200 μm であることが最も好ましい。

延伸後のセルロースアシレートフィルムは、ヘイズ値が0乃至2%であることが好ましく、0乃至1.5%であることがさらに好ましく、0乃至1%であることが最も好ましい。

【0079】

〔フィルムの表面処理〕

セルロースアシレートフィルムに、表面処理を施してもよい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。フィルムの平面性を保持する観点から、表面処理においてセルロースアシレートフィルムの温度をガラス転位温度(T_g)以下とすることが好ましい。

セルロースアシレートフィルムを、偏光板の透明保護膜として機能させる場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理を実施することが好ましく、アルカリ処理がさらに好ましい。酸処理またはアルカリ処理は、セルロースアシレートに対するケン化処理として機能する。

【0080】

アルカリ処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

アルカリは、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムがナトリウムがさらに好ましい。溶液の溶媒は、水または有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、低級アルコールが好ましい。低級アルコールは、炭素原子数が1乃至5のアルコールまたはグリコールであることがさらに好ましい。低級アルコールの例には、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールが含まれる。イソプロパノールおよびプロピレングリコールが好ましい。二種類以上の溶媒を混合して用いてもよい。混合溶媒の例には、イソプロパノール／プロピレングリコール／水（容積比：70／15／15）、イソプロパノール／水（容積比：85／15）およびイソプロパノール／プロピレングリコール（容積比：85／15）が含まれる。

【0081】

溶液の規定濃度は、0.1乃至3.0Nであることが好ましく、0.5乃至2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、40 $^{\circ}\text{C}$ 乃至70 $^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。アルカリ溶液に界面活性剤を添加してもよい。アルカリ溶液を、セルロースアシレートフィルムに塗布（バー塗布、カーテン塗布）してもよい。

【0082】

セルロースアシレートフィルムとその上に設けられる層（例、粘着剤層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、直線偏光膜、防湿層）との接着を改善するために、下塗り層（特開平7-333433号公報記載）を設けてもよい。下塗り層の厚みは0.1乃至2 μm であることが好ましく、0.2乃至1 μm であることがさらに好ましい。

【0083】

〔偏光板〕

作製した位相差板と直線偏光膜とを積層することで偏光板が得られる。位相差板は、直線偏光膜の透明保護膜としても機能することができる。直線偏光板の位相差板と反対側の面には、通常の透明保護膜（例えば、市販のセルロースアセテートフィルム）を用いることができる。

直線偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコールフィルムを用いて製造する。

【0084】

位相差板の遅相軸と直線偏光膜の透過軸の関係は、偏光板の用途に応じて決定する。偏光板を円偏光板として使用する場合は、 $\lambda/4$ 板（位相差板）の遅相軸と直線偏光膜の透過軸とを、実質的に 45° となるように配置する。実質的に 45° とは、 $45^\circ \pm 5^\circ$ の範囲内を意味する。遅相軸と透過軸との角度は、 $45^\circ \pm 4^\circ$ の範囲内が好ましく、 $45^\circ \pm 3^\circ$ の範囲内がより好ましく、 $45^\circ \pm 2^\circ$ の範囲内がさらに好ましく、 $45^\circ \pm 1^\circ$ の範囲内が最も好ましい。

透過軸が長手方向に対して実質的に 45° であるロール状直線偏光膜を用いると、それをロール状位相差板とロール・ツー・ロールで貼り合わせるだけで、円偏光板を製造できる。

【0085】

【画像表示装置】

位相差板と直線偏光膜とを積層した偏光板（特に円偏光板）は、様々な画像表示装置に用いることができる。画像表示装置には、液晶表示装置、タッチパネルおよび有機EL素子が含まれる。タッチパネルは、特開平5-127822号公報に記載がある。有機EL素子は、特開平11-305729号、同11-307250号、特開2000-267097号の各公報に記載がある。

位相差板と直線偏光膜とを積層した偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。液晶表示装置は、反射型、半透過型および透過型に分類できる。本発明に従う位相差板と直線偏光膜とを積層した偏光板は、反射型または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。反射型の液晶表示装置が特に好ましい。

【0086】

反射型液晶表示装置は、下から順に、下基板、反射電極、下配向膜、液晶層、上配向膜、透明電極、上基板、そして偏光板の構成からなる。

下基板と反射電極が反射板を構成する。下配向膜～上配向膜が液晶セルを構成する。上記偏光板に用いる位相差板を、本発明に従い製造する。位相差板を $\lambda/4$ 板として、偏光板を円偏光板として機能させることが好ましい。

カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極と下配向膜との間、または上配向膜と透明電極との間に設けることが好ましい。

反射電極の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好ましい。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特許275620号公報記載）を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0087】

液晶セルは、透過型液晶表示装置ではTN（twisted Nematic）型またはSTN（Super Twisted Nematic）型、反射型液晶装置ではTN型、HAN（Hybrid Aligned Nematic）型、VA（Vertically Alignment）型またはゲストホスト型、半透過型液晶表示装置ではTN型、VA型、ECB型（Electrically Controlled Birefringence）が好ましい。

TN型液晶セルのツイスト角は、 40° 乃至 100° であることが好ましく、 50° 乃至 90°

・であることがさらに好ましく、 60 乃至 80° であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性 (Δn) と液晶層の厚み (d) との積 (Δnd) の値は、 0.1 乃至 $0.5 \mu m$ であることが好ましく、 0.2 乃至 $0.4 \mu m$ であることがさらに好ましい。

STN型液晶セルのツイスト角は、 180 乃至 360° であることが好ましく、 220 乃至 270° であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性 (Δn) と液晶層の厚み (d) との積 (Δnd) の値は、 0.3 乃至 $1.2 \mu m$ であることが好ましく、 0.5 乃至 $1.0 \mu m$ であることがさらに好ましい。

HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が 0 乃至 45° であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性 (Δn) と液晶層の厚み (d) との積 (Δnd) の値は、 0.1 乃至 $1.0 \mu m$ であることが好ましく、 0.3 乃至 $0.8 \mu m$ であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

【0088】

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル (特開平2-176625および特公平7-69536号公報記載) に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA (SID97, Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845、SID99, Digest of tech. Papers (予稿集) 30 (1999) 206及び特開平11-258605号公報記載)、SURVIVAL (月刊ディスプレイ、第6巻、第3号 (1999) 14記載)、PVA (Asia Display 98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 383記載)、Para-A (LCD/PDP International '99で発表)、DDVA (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 838記載)、EOC (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 319記載)、PSHA (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 1081記載)、RFFMH (Asia Display 98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf. (予稿集) (1998) 375記載)、HMD (SID98, Digest of tech. Papers (予稿集) 29 (1998) 702記載) が含まれる。その他に (3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASMモード) の液晶セル (IWD' 98, Proc. of the 5th Inter. Display Workshop. (予稿集) (1998) 143記載) も含まれる。

OCBモードでは棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させる配向モードの液晶セルを用いたものである。この結果自己光学補償能を有する。OCBモードの液晶セルは、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に記載されている。

【0089】

ECB型液晶セルはカラーフィルタを用いずに、液晶層の複屈折作用と一对の偏光板の偏光作用とを利用して光を着色するものである。即ち、液晶セルの両基板の電極間に印加される電圧に応じた液晶分子の配向状態によって液晶層の複屈折性が変化し、それに応じて他方の偏光板に入射する各波長光の偏光状態が変化するため、液晶セルの電極間への印加電圧を制御することによって上記着色光の色を変化させることができ、したがって、1つの画素で複数の色を表示することができる。

ゲストホスト (GH) 反射型液晶セルは二色性色素を混合して黒色化した二色性色素をゲストとし液晶をホストとするいわゆる表示形式であり、相転移型 (White-Taylor型)、二層型や $\lambda/4$ 型が知られている。

10

20

30

40

50

相転移型は、液晶と二色性色素との混合物にカイラル剤を添加し、コレステリック相と垂直配向との間でスイッチングを行う方式である。この方式は、一つの液晶層で白黒表示ができる。しかし、コントラスト比が低い、駆動電圧が高い、ヒステリシスがあつて階調表示が困難であるとの問題がある。

二層型は、液晶と二色性色素との混合物の層を二層設ける方式である。この方式は、コントラスト比が高いとの特徴がある。ただし、液晶表示素子としては厚く、視差が生じるとの問題がある。

$\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同6-222351号、同8-36174号、同10-221688号の各公報に記載がある

タッチパネルや有機EL表示装置に偏光板を用いることもできる。タッチパネルは、特開平5-127822号、特開2002-048913号の各公報に記載がある。有機EL表示装置は、特開平11-305729号、同11-307250号、特開2000-267097号の各公報に記載がある。

【0090】

【実施例】

(ヘイズの測定)

作製したセルロースアセテートフィルム(位相差板)について、ヘイズ計(NDH・1001-DP、日本電色工業(株)製)を用いて、ヘイズを測定した。ヘイズは任意の5点の測定値の平均値を採用した。

【0091】

(含水率の測定)

含水率はカールフィッシャー法にて、下記のように測定した。

サンプル(0.9cm×4.5cmを2枚)秤量する。サンプルが濡れている場合は、表面の水分を速やかに拭う。サンプリング後、直ちに磨り栓の付いたガラス瓶に入れ水分計のところまで運び、サンプリング後3分以内に測定する。

気化器は、三菱化学製VA-05型を用い、150℃にてサンプル中の水分揮発させ水分計に導入する。水分計は、カールフィッシャー水分計(三菱化学製CA-03型)を用い、測定する。

水分計の示した水分量(μg)をWとし、秤量したサンプル量をF(mg)として、含水率(%) = $0.1 \times (W/F)$ で計算する。

【0092】

(レターデーション値、NZファクターの測定)

位相差板のレターデーション、NZファクターは下記のように測定した。

Re450、Re550、Re590は、自動複屈折計(KOBRA-21ADH/PR:王子計測器(株)製)を用いて、サンプルフィルム表面に対し垂直方向から波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション値を測定した。

NZファクター($(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$)は、自動複屈折計(KOBRA-21ADH/PR、王子計測器(株)製)を用い、フィルム面に対し垂直方向、40度、-40度傾斜した方向から波長550nmでレターデーションを測定し、各々Re(0)、Re(40)、Re(-40)を求めた。これから、遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算した。

【0093】

(赤外分光測定)

試料を斜め方向に切削し(約45°)、アパーチャーを絞りIRを正面からあて、顕微赤外分光法により、深さ方向の添加剤の分布を得た。表面から10 μm 以内の添加剤の量は、この分布曲線から相対的に見積もった。

また、ATR-IR法(反射型IR測定法)では、KRS5プリズム結晶を使用し、窒素パージを十分に行なった後に、測定を実施した。

10

20

30

40

50

【0094】

[実施例1]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成のセルロースアセテート溶液を調製した。

【0095】

セルロースアセテート溶液組成

セルロースアセテート (酢化度：60.9%)	100質量部
*トリフェニルホスフェート (可塑剤)	10.0質量部
*ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	5.0質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	565.6質量部
メタノール (第2溶媒)	49.2質量部
*下記のレターデーション上昇剤 (1)	1.97質量部
シリカ微粒子 (平均粒径：20nm)	0.05質量部

10

20

(註) *：本発明に用いる添加剤

【0096】

[化12]

レターデーション上昇剤 (1)



30

【0097】

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、80℃で6分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は25質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、140℃で40分間乾燥させ、セルロースアセテートフィルムを得た。溶剤残留量は0.1質量%であり、膜厚は150μmであった。ATR-IR法により、フィルム表面から2μm以内のレターデーション上昇剤の存在量比を調べたところ、バンド面、エア面はそれぞれ5：3であった。

40

次に、試料を斜め方向に切削し、顕微IR測定から、フィルムの深さ方向における添加剤(*)の分布を調べたところ、表面から10μm以内に存在する添加剤の存在量は、バンド面、エア面でそれぞれ全体の平均存在量に対して0.8倍、0.7倍であり、平均で0.75倍であった。

【0098】

(位相差板の作製)

セルロースアセテートフィルムを80℃の恒温水槽に5分浸漬し、含水率を4.61質量%とした後に、90℃の空気恒温槽に入れ、すぐに42.4%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、アスペクト比(L/W)は0.8、延伸時間は9秒であった。延伸直後の含水率は4.6質量%であった。その後80℃の恒温槽で3分乾燥し、25℃60%R

50

Hで2時間以上調湿した。延伸後の膜厚は115 μm であった。

測定した光学特性の結果を第1表に示す。

【0099】

(円偏光板の作製)

市販のセルローストリアセテートフィルム (フジタック、富士写真フィルム (株) 製、レターデーション値: 3.0 nm) と位相差板とを、直線偏光膜に接着剤を用いて、ロールtoロールで積層して円偏光板を得た。

得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、広い波長領域 (450~590 nm) において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

【0100】

10

[比較例1]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

実施例1で調製したドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、80℃で3分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は48質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、120℃で20分間乾燥させた後に、140℃で10分間乾燥させセルロースアセテートフィルム1Aを得た。溶剤残留量は0.6質量%であり、膜厚は150 μm であった。ATR-IR法により、フィルム表面から2 μm 以内のレターデーション上昇剤の存在量比を調べたところ、バンド面、エア面はそれぞれ2:1であった。

次に、試料を斜め方向に切削し、顕微IR測定から、フィルムの深さ方向における添加剤 (*) の分布を調べたところ、表面から10 μm 以内に存在する添加剤の存在量は、バンド面、エア面でそれぞれ全体の平均存在量に対して1.8倍、1.2倍であり、平均で1.5倍であった。

20

【0101】

(位相差板の作製)

セルロースアセテートフィルムを80℃の恒温水槽に5分浸漬し、含水率を4.63質量%とした後に、90℃の空気恒温槽に入れ、すぐに42.5%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、アスペクト比 (L/W) は0.8、延伸時間は9秒であった。延伸直後の含水率は4.7質量%であった。

フィルム面には、添加剤がバンド面側から滲み出しており、位相差板として使用が困難な程度であった。

30

【0102】

[実施例2]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成のセルロースアセテート溶液を調製した。

【0103】

セルロースアセテート溶液組成

セルロースアセテート (酢化度：60.9%)	100質量部	
*トリフェニルホスフェート (可塑剤)	10.0質量部	
*ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	5.0質量部	
メチレンクロライド (第1溶媒)	534.9質量部	10
メタノール (第2溶媒)	79.9質量部	
*実施例1で用いたレターデーション上昇剤	1.97質量部	
シリカ微粒子 (平均粒径：20nm)	0.05質量部	

(註) *：本発明に用いる添加剤

【0104】

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、80℃で6分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は25質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、110℃で50分間乾燥した後、120℃で10分間乾燥し、セルロースアセテートフィルムを得た。溶剤残留量は1.0質量%であり、膜厚は150μmであった。ATR-IR法により、フィルム表面から2μm以内のレターデーション上昇剤の存在量比を調べたところ、バンド面、エア面はそれぞれ5：3であった。

次に、試料を斜め方向に切削し、顕微IR測定から、フィルムの深さ方向における添加剤(*)の分布を調べたところ、表面から10μm以内に存在する添加剤の存在量は、バンド面、エア面でそれぞれ全体の平均存在量に対して0.85倍、0.8倍であり、平均で0.825倍であった。

【0105】

(位相差板の作製)

セルロースアセテートフィルムを80℃の恒温水槽に5分浸漬し、含水率を4.63質量%とした後に、70℃95%RHの恒温高湿槽に入れ、すぐに35%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、延伸のアスペクト比(L/W)は0.8、延伸時間は7秒であった。延伸直後のフィルムの含水率は4.8質量%であった。その後そこから取り出し、80℃の恒温槽で3分乾燥した後に、25℃60%RH下で2時間以上調湿した。延伸後膜厚は117μmであった。

測定した光学特性の結果を第1表に示す。

【0106】

[実施例3]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成のセルロースアセテート溶液を調製した。

【0107】

セルロースアセテート溶液組成

セルロースアセテート (酢化度：60.9%)	100質量部
*トリフェニルホスフェート (可塑剤)	10.0質量部
*ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	5.0質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	534.9質量部
メタノール (第2溶媒)	79.9質量部
*下記のレターデーション上昇剤 (2)	1.97質量部
シリカ微粒子 (平均粒径：20nm)	0.05質量部

10

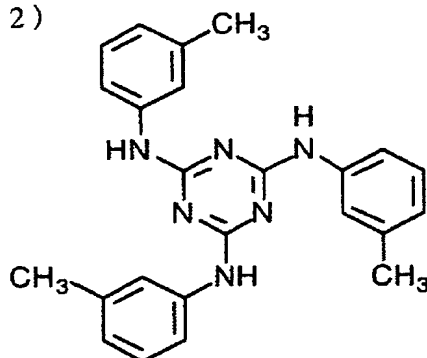
(註) *：本発明に用いる添加剤

【0108】

【化13】

20

レターデーション上昇剤 (2)



30

【0109】

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、80℃で6分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は25質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、100℃で5分間乾燥した後、140℃で40分間乾燥し、セルロースアセテートフィルム3を得た。溶剤残留量は0.1質量%であった。膜厚は150μmであ

40

った。ATR-IR法により、フィルム表面から2μm以内のレターデーション上昇剤の存在量比を調べたところ、バンド面、エア面はそれぞれ5：3であった。次に、試料を斜め方向に切削し、顕微IR測定から、フィルムの深さ方向における添加剤(*)の分布を調べたところ、表面から10μm以内に存在する添加剤の存在量は、バンド面、エア面でそれぞれ全体の平均存在量に対して0.8倍、0.7倍であり、平均で0.75倍であった。

【0110】

(位相差板の作製)

セルロースアセテートフィルムを80℃の恒温水槽に5分浸漬し、含水率を4.63質量%とした後に、70℃95%RHの恒温高湿槽に入れ、すぐに42.5%延伸した。延伸

50

はクリップ間延伸法を用い、延伸のアスペクト比 (L/W) は 1.0、延伸時間は 9 秒であった。延伸直後のフィルムの含水率は 4.8 質量%であった。その後そこから取り出し、80℃の恒温槽で 3 分乾燥した後に、25℃60%RH 下で 2 時間以上調湿した。延伸後の膜厚は 115 μm であった。

測定した光学特性の結果を第 1 表に示す。

【0111】

[実施例 4]

(セルロースアセテートフィルムの作製)

下記の組成のセルロースアセテート溶液を調製した。

【0112】

10

セルロースアセテート溶液組成

セルローストリアセテート (酢化度: 60.3%)	20 質量部	
酢酸メチル	58 質量部	
アセトン	5 質量部	
メタノール	5 質量部	20
エタノール	5 質量部	
ブタノール	5 質量部	
*実施例 1 で用いたレターデーション上昇剤	1.0 質量部	
ジトリメチロールプロパンテトラアセテート (可塑剤)	1.2 質量部	
*トリフェニルフォスフェート (可塑剤)	1.2 質量部	
* (2, 4-ビス- (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン (紫外線吸収剤)	0.2 質量部	30
* 2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) -5-クロルベンゾトリアゾール (紫外線吸収剤)	0.2 質量部	
* 2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル) -5-クロルベンゾトリアゾール (紫外線吸収剤)	0.2 質量部	
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH ₂ OP(=O)(OK) ₂ (剥離剤)	0.02 質量部	40
クエン酸 (剥離剤)	0.02 質量部	
シリカ微粒子 (平均粒径: 20 nm、モース硬度: 約 7)	0.05 質量部	

(註) * : 本発明に用いる添加剤

【0113】

なお、使用したセルローストリアセテートは、6 位のヒドロキシル基の水素原子が 2 位、3 位のヒドロキシル基に比べて、多くアセチル基で置換されており、6 位、2 位、3 位の 50

酢化度はそれぞれ20.5%、19.9%、19.9%であった。

【0114】

冷却溶解法により、セルローストリアセテートを溶解した。すなわち、溶媒中に、よく攪拌しつつ上記の化合物を徐々に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8℃/分で-30℃まで冷却、その後、-70℃まで冷却し6時間経過した後、+8℃/分で昇温し内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始した。50℃まで加温しドープを得た。

【0115】

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、80℃で6分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は25質量%であった。セルロースアセテートフィルムをバンドから剥離し、110℃で50分間乾燥した後、120℃で10分間乾燥し、セルロースアセテートフィルム4を得た。溶剤残留量は0.1質量%であった。膜厚は150μmであった。ATR-IR法により、フィルム表面から2μm以内のレターデーション上昇剤の存在量比を調べたところ、バンド面、エア面はそれぞれ5:4であった。

次に、試料を斜め方向に切削し、顕微IR測定から、フィルムの深さ方向における添加剤(*)の分布を調べたところ、表面から10μm以内に存在する添加剤の存在量は、バンド面、エア面でそれぞれ全体の平均存在量に対して0.85倍、0.8倍であり、平均で0.825倍であった。

【0116】

(位相差板の作製)

セルロースアセテートフィルムを80℃95%RHの恒温高湿槽に5分入れて、含水率を3.55質量%とした後に、45.0%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、延伸のアスペクト比(L/W)は1.0、延伸時間は9秒であった。延伸直後のフィルムの含水率は4.8質量%であった。この間のフィルムの含水率は3.7質量%であった。その後そこから取り出し、80℃の恒温槽で3分乾燥した後に、25℃60%RH下で2時間以上調湿した。延伸後の膜厚は115μmであった。

測定した光学特性の結果を第1表に示す。

【0117】

[実施例5]

(位相差板の作製)

実施例1で作製したセルロースアセテートフィルムを80℃95%RHの恒温高湿槽に5分入れて、含水率を3.55質量%とした後に、45.0%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、延伸のアスペクト比(L/W)は1.0、延伸時間は9秒であった。延伸直後のフィルムの含水率は4.8質量%であった。この間のフィルムの含水率は3.7質量%であった。その後そこから取り出し、80℃の恒温槽で3分乾燥した後に、25℃60%RH下で2時間以上調湿した。延伸後の膜厚は115μmであった。

測定した光学特性の結果を第1表に示す。

【0118】

(円偏光板の作製)

市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタック、富士写真フィルム(株)製、レターデーション値:3.0nm)と位相差板とを、直線偏光膜に接着剤を用いて、ロールtoロールで積層して円偏光板を得た。

得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、広い波長領域(450~590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

【0119】

[実施例6]

(位相差板の作製)

実施例2で作製したセルロースアセテートフィルムを80℃95%RHの恒温高湿槽に5分入れて、含水率を3.55質量%とした後に、120℃の高圧水蒸気に2秒曝しながら45.0%延伸した。延伸はクリップ間延伸法を用い、延伸のアスペクト比(L/W)は

1. 0、延伸時間は9秒であった。延伸直後のフィルムの含水率は3.7質量%であった。その後そこから取り出し、80℃の恒温槽で3分乾燥した後に、25℃60%RH下で2時間以上調湿した。延伸後の膜厚は115 μ mであった。
測定した光学特性の結果を第1表に示す。

【0120】

【表1】

第1表

位相差板	延伸倍率	Re450	Re550	Re590	NZ値	ヘイズ
実施例1	42.5%	127nm	141nm	144nm	1.61	0.3%
実施例2	35.0%	106nm	119nm	121nm	1.84	0.4%
実施例3	42.5%	129nm	142nm	145nm	1.67	2.0%
実施例4	45.0%	122nm	135nm	138nm	1.75	0.4%
実施例5	45.2%	123nm	138nm	141nm	1.60	0.5%
比較例1	37.0%	124nm	137nm	140nm	1.33	0.4%

【0121】

(TN型反射型液晶表示装置の作製)

ITO透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。二枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜(SE-7992、日産化学(株)製)を形成し、ラビング処理を行った。1.7 μ mのスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、110°の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間隙に、液晶(MLC-6252、メルク社製)を注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が70°、 $\Delta n d$ の値が269nmのTN型液晶セルを作製した。

【0122】

ITO透明電極を設けたガラス基板の側に、実施例1および5で作製した2種の円偏光板(表面がAR処理された保護膜を積層した偏光膜)をそれぞれセルロースアセテートフィルム側から貼り付けた。

作製した反射型液晶表示装置に、1kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1.5V、黒表示4.5Vとして目視で評価を行ったところ、白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。

次に、測定機(EZcontrast160D、Eldim社製)を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が25であり、コントラスト比10となる視野角は、いずれも上下120°以上、左右120°以上であった。また、60℃90%RH 500時間の耐久テストでも表示上、何の問題も発生しなかった。

【0123】

(VA型液晶表示装置の作製)

下から順に、下側ガラス基板、絶縁膜、薄膜トランジスタ、反射板、下側配向膜、液晶、上側配向膜、ITO透明電極、オーバーコート層、カラーフィルター、上側ガラス基板からなるVA型液晶表示装置を作製した。

ITO透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。上側配向膜、下側配向膜にはそれぞれ垂直配向膜(RN783、日産化学(株)製)を用意し、ラビング処理を行った。1.7 μ mのスペーサー

を介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、 110° の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間に、 $\Delta n = 0.08$ 、 $\Delta \epsilon = -4$ の液晶（メルク社製）を真空注入法により注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が 45° 、 $\Delta n d$ の値が 135 nm の VA 型液晶セルを作製した。

【0124】

I TO 透明電極を設けたガラス基板の側に、ガラス基板側から、実施例 4 で作製した位相差板、市販の偏光板（HLC2-5618 HCS、（株）サンリッツ製）をこの順で粘着剤を介して積層した。位相差板と偏光膜を貼り合わせる際、偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とが 45° になるように貼り合わせた。実施例 4 の位相差板を用いたものは、全て上下視野角 160° 以上、左右視野角 160° 以上の良好な視野角を得た。また、実施例 4 で作製した位相差板の代わりに実施例 5 の位相差板を用いても同様に、上下視野角 160° 以上、左右視野角 160° 以上の良好な視野角を得た。

【0125】

同様に、VA 型液晶セルを作製し、I TO 透明電極を設けたガラス基板の側に、実施例 6 で作製した円偏光板を位相差板がガラス基板側になるように、粘着剤を介して貼り付けた。上下視野角 160° 以上、左右視野角 160° 以上の良好な視野角を得た。

【0126】

（ECB 型液晶表示装置の作製）

特開平 11-316378 号公報の実施例 1 に従い、第 2 透明支持体を実施例 4 および 5 で作製した位相差板とした。但し、これと偏光膜を貼り合わせる際、偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とが 45° になるように貼り合わせた。これを用いて特開平 11-316378 号公報の実施例 6 に従い ECB 型液晶表示素子を作成した。本発明を用いたものは、全て上下視野角 120° 以上、左右視野角 115° 以上の良好な視野角を得た。

【0127】

（有機 EL 表示装置の作製）

実施例 4 および 5 で作製した位相差板を、特開 2000-267097 号公報の記載に従い、観察者側から順に保護タック（最表面に反射防止機能層付き）／偏光膜／位相差板／有機 EL 素子／反射電極の構成とした。偏光膜の透過軸と位相差板の遅相軸との角度は 45° となるように配置した。目視にてその色味の評価を実施したところ、特に黒表示時における着色が少なく、それによりコントラストが高く、視認性に優れることが確認できた。

【0128】

（半透過型液晶表示装置への実装）

サイバーショット（Sony 社製）の液晶表示部の液晶セルの上側部分の偏光板、 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板を剥がし、ガラス基板側から、実施例 4 および 5 で作製した位相差板（ $\lambda/4$ 板）、市販の偏光板（HLC2-5618 HCS、（株）サンリッツ製）をこの順で粘着剤を介して積層した。位相差板と偏光膜を貼り合わせる際、偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とが 45° になるように貼り合わせた。実施例 4、5 で作製した位相差板 4、5 を用いたものは、全て上下視野角 120° 以上、左右視野角 115° 以上の良好な視野角を得た。

【0129】

（反射型液晶表示装置への実装）

タッチパネル付き反射型液晶表示装置（シャープ社製、ザウルス）でタッチパネル／偏光板／位相差板／液晶セルの偏光板と位相差板部分を剥がして、実施例 4 および 5 で作製した位相差板、市販の偏光板（HLC2-5618 HCS、（株）サンリッツ製）に置き換えた。この際、偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とが 45° になるように貼り合わせ、コントラストが最大となるように貼り合わせた。作製した液晶表示装置にて、実施例 4、5 の位相差板 4、5 を用いたものは上下視野角 120° 以上、左右視野角 115° 以上の良好な視野角を得た。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 1:12

F I

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 1:12

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 2H091 FA07X FA07Z FA11X FA14Y FA14Z FB02 GA02 GA03 GA06 HA07
HA08 HA09 HA10 HA12 LA30
4F071 AA09 AC02 AE04 AE05 AF35 AH16 BA03 BB02 BB07 BC01
4F210 AA01 AB01 AB06 AB14 AG01 AH73 AR15 QA02 QC03 QD19
QG01 QG18 QL01 QM17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.